Estudio del equilibrio químico de la reacción de síntesis de solketal a partir de glicerol y acetona

Perez Federico M., Pompeo Francisco, Nichio Nora N.

Laboratorio de Ingeniería Quimica, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq. 47, 1900, La Plata, Argentina.

E-mail: federico.perez@ing.unlp.edu.ar.

Palabras clave: equilibrio, glicerol, acetalización, biomasa

1. Introducción

El glicerol puede ser transformado en diversos compuestos químicos de interés industrial con el objetivo de aumentar la cadena de valor de la producción de biodiesel. En particular, el solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metanol, es uno de los productos más novedosos que se obtiene de la reacción del glicerol con acetona. Como productos de esta reacción se obtienen, además, su isómero (2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol) y agua (**Figura 1**).

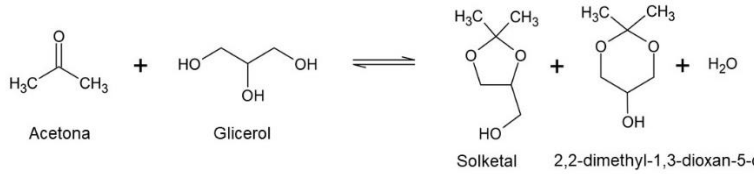

Figura 1. Reacción de formación de solketal a partir de glicerol y acetona.

Diferentes autores han estudiado experimentalmente la reacción de síntesis de solketal utilizando una amplia variedad de catalizadores ácidos, obteniendo selectividades a solketal superiores al 96% [1-3]. Estos resultados demuestran que la formación del anillo de 6 miembros es más desfavorable que la formación del anillo de 5 miembros, sin importar el sólido empleado, hecho que fue estudiado por Ozorio y col. a través de cálculos teóricos DFT. En su trabajo, estos autores demostraron que el solketal es termodinámicamente más estable que su isómero debido a las repulsiones estéricas asociadas a la presencia del un grupo metilo en una posición axial del anillo de 6 miembros [4].

Algunos autores han reportado información sobre el equilibrio químico de la síntesis de solketal a partir de datos experimentales, llevados a cabo en fase líquida y empleando reactores batch y continuos [5-7]. Todas estas determinaciones se encuentran sujetas a posibles errores, como la heterogeneidad de la mezcla reactiva, que puede conducir a problemas de trasporte de materia, o los efectos de desactivación de los catalizadores. Sin embargo, aún no han sido reportados estudios teóricos que permitan evadir estos posibles errores experimentales.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es estudiar en forma teórica el equilibrio termodinámico de la formación de solketal a partir de glicerol y acetona en fase líquida, considerando la no idealidad de la fase. Para ello, fueron empleados métodos predictivos para calcular las propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de los compuestos que no se encuentran disponibles en la bibliografía. Esta información resulta de particular interés dado que no se encuentra disponible en los softwares de simulación.

2. Desarrollo y discusión

2.1 Metodología

Los rangos de presión y temperatura estudiados en el presente trabajo fueron tales que todas las especies presentes se encuentran en fase líquida. Por tal motivo, el planteo de las ecuaciones del equilibrio de fases no fue tenido en cuenta. Además, sólo se considera al agua y al solketal como productos de reacción.

2.1.1 Cálculos de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos involucrados en la reacción

La síntesis de solketal comenzó a ser estudiada recientemente, por lo que las propiedades fisicoquímicas de este compuesto no están disponibles en la bibliografía. Por lo tanto, se procedió a calcular la capacidad calorífica de los compuestos empleando el método de contribución de grupos desarrollado por Růžička y Domalski [8], el cual representa el método más preciso aplicable a líquidos, y está basado en la contribución de cada enlace en la molécula y su interacción con enlaces vecinos. De acuerdo con este método, la expresión de la capacidad calorífica puede determinarse empleando las **Ecuaciones 1**.

$$c_{p,j}^{0}(T) = R\left[B + D\frac{T}{100} + E\left(\frac{T}{100}\right)^{2}\right] \quad Ecuación\ 1$$

$$B = \sum_{i=1}^{k} n_i b_i \quad Ecuación\ 1a \ ; \ D = \sum_{i=1}^{k} n_i d_i \quad Ecuación\ 1b \ ; \ E = \sum_{i=1}^{k} n_i e_i \quad Ecuación\ 1c$$

Donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura en K. Los parámetros A, B y D se obtienen empleando las **Ecuaciones 1a-1c**. n_i es el número de grupos del tipo *i* en la molécula *j*, y *k* es el número total de grupos diferentes presentes en la molécula *j*. Los parámetros b_i, d_i y e_i se obtuvieron de la base de datos de Poling-Prausnitz-O'Connell [9].

Además, para estudiar el equilibrio químico es necesario calcular las propiedades molares de formación en condiciones estándar de todos los compuestos involucrados. Similarmente a lo que sucede con la capacidad calorífica, no se encuentran estas propiedades para el solketal en la bibliografía, por lo que las propiedades de formación de los compuestos fueron calculadas empleando el método desarrollado por Domalski y Hearing [10]. La **Ecuación 2** fue empleada para calcular la entalpía molar estándar de formación ($\Delta H^{s}_{f,j}$), mientras que las **Ecuaciones 3** y **4** fueron empleadas para calcular la entropía molar de formación estándar del solketal ($\Delta S^{s}_{f,skt}$). En estas ecuaciones, $\Delta H^{s}_{f,i}$ es la contribución del grupo *i* a la entalpía de formación, mientras que S^{s}_{skt} es la entropía de formación absoluta del solketal. Además, S^{s}_{l} es la entropía de formación del elemento *l*, donde *l* puede ser el H_2, O_2 o C. El superíndice *s* indica una propiedad en condiciones estándar.

$$\Delta H^{s}_{f,j} = \sum_{i=1}^{k} n_i\left(\Delta H^{s}_{f,i}\right) \quad Ecuación\ 2 \ ; \ \Delta S^{s}_{f,skt} = S^{s}_{skt} - \sum_{l=1}^{N} \alpha_l S^{s}_{l} \quad Ecuación\ 3$$

$$S^{s}_{skt} = \sum_{i=1}^{k} n_i S^{s}_{i} \quad Ecuación\ 4$$

Luego, la energía libre de Gibbs estándar de formación ($\Delta G^{s}_{f,j}$) fue calculada empleando la **Ecuación 5**.

$$\Delta G^{s}_{f,j} = \Delta H^{s}_{f,j} - T^{s}\Delta S^{s}_{f,j} \quad Ecuación\ 5$$

2.1.2 Parámetros de reacción en condiciones estándar

La entalpía y la energía libre de reacción se determinaron empleando las **Ecuaciones 6** y **7**, respectivamente. La constante de equilibrio en condiciones estándar ($(Ka)_{T^s}$) fue calculada empleando la **Ecuación 8**. En las ecuaciones, α_j representa el coeficiente estequiométrico del compuesto *j* en la reacción de síntesis de solketal.

$$\Delta H^s{}_R = \sum_{j=1}^{M} \alpha_j \left(\Delta H^s{}_{f,j}\right) \; Ecuación\ 6 \;\; ; \Delta G^s{}_R = \sum_{j=1}^{M} \alpha_j \left(\Delta G^s{}_{f,j}\right) \; Ecuación\ 7$$

$$ln(Ka)_{T^s} = \frac{-\Delta G_R^s}{RT^s} \; Ecuación\ 8$$

2.1.3 Expresión de la constante de equilibrio en función de la temperatura

Para determinar la expresión de la constante de equilibrio (K_a) de la reacción en función de la temperatura se integró la ecuación de Van't Hoff (**Ecuación 9**).

$$\frac{dln(K_a)}{dT} = \frac{\Delta H^0{}_R(T)}{RT^2} \; Ecuación\ 9$$

La expresión de la entalpía de reacción en condiciones normales ($\Delta H^0{}_R$) se obtuvo integrando las **Ecuaciones 10** y **11**, donde $c_{p,j}^0(T)$ representa la capacidad calorífica molar del compuesto *j* en condiciones normales.

$$\frac{d\Delta H^0{}_R(T)}{dT} = \Delta c_p{}^0(T) \; Ecuación\ 10 \;\; ; \;\; \Delta c_p{}^0(T) = \sum_{j=1}^{M} \alpha_j c_{p,j}^0(T) \; Ecuación\ 11$$

2.1.4 Determinación de la composición de equilibrio y la conversión de glicerol en el equilibrio

La constante de equilibrio de la reacción se define de acuerdo con la **Ecuación 12**, mientras que la **Ecuación 13** define la actividad del compuesto *j*. En estas ecuaciones, x_j es la composición en el equilibrio del compuesto j y γ_j es el coeficiente de actividad del compuesto *j*.

$$Ka = \prod_{j=1}^{M} a_j{}^{\alpha j} \; Ecuación\ 12 \;\; ; \;\; a_j = \frac{\tilde{f}_J}{f_j^0} = \gamma_j x_j \frac{f_j^L}{f_j^0} \; Ecuación\ 13$$

Si el volumen específico de cada compuesto en la fase líquida (v_j^L) no depende fuertemente de la presión del sistema (P), el cociente de fugacidades f_j^L/f_j^0 puede ser expresado por la **Ecuación 14**, donde P^s es la presión en el estado estándar.

$$\frac{f_j^L}{f_j^0} = exp\left(\int_{P^s}^{P} \frac{v_j^L}{RT} dP\right) \cong exp\left[\frac{v_j^L}{RT}(P - P^s)\right] \; Ecuación\ 14$$

Para resolver las **Ecuaciones 12** y **13** y calcular las composiciones en el equilibrio (x_j), es necesario determinar los coeficientes de actividad los cuales, a su vez, dependen de las composiciones en el equilibrio. Por lo tanto, este sistema de ecuaciones no lineales requiere de resolución numérica. Los coeficientes de actividad fueron calculados el modelo UNIFAC [11]. Una vez que las composiciones fueron determinadas resolviendo las **Ecuaciones 12** y **13**, la conversión de glicerol fue calculada empleando la **Ecuación 16**.

$$Conversión = \frac{(moles\ iniciales\ glicerol\ -\ moles\ finales\ glicerol)}{moles\ iniciales\ glicerol} . 100 \qquad Eucación\ 16$$

2.2 Resultados

2.2.1 Constante de equilibrio en condiciones estándar

La **Tabla 1** resume los valores obtenidos para la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de formación en condiciones estándar, para los compuestos involucrados en la reacción, mientras que la **Tabla 2** muestra los parámetros de reacción obtenidos en condiciones estándar.

Tabla 1. Propiedades de formación estándar de reactivos y productos en fase líquida.

Compuesto	$\Delta H^S_{f,j}$ [kJ mol^{-1}]	S^S_j [J mol^{-1} K^{-1}]	$\Delta G^S_{f,j}$ [kJ mol^{-1}]
Glicerol	-673,70 [a)]	206,30 [b)]	-482,48
Acetona	-247,98 [a)]	200,40 [c)]	-155,13
Solketal	-642,28 [a)]	303,92 [a)]	-397,11
Agua	-285,83 [c)]	69,95 [c)]	-237,14

[a)] Calculado empleando el método de Domalski y Hearing; [b)] obtenido de la literatura [12]; [c)] obtenido de NIST Webbook [13]

Tabla 2. Parámetros de reacción en condiciones estándar.

ΔH^S_R [kJ mol^{-1}]	ΔS^S_R [kJ K^{-1} mol^{-1}]	ΔG^S_R [kJ mol^{-1}]	Ka^s
-6,42	-0,0082	-3,97	0,2577

2.2.2 Expresiones de la capacidad calorífica y de la constante de equilibrio en función de la temperatura

La **Figura 2a** muestra los valores de la capacidad calorífica en función de la temperatura calculada empleando el método de Růžička y Domalski para el glicerol, la acetona y el solketal. Para el agua, la capacidad calorífica se obtuvo de bibliografía [13]. La integración de la **Ecuación 10** conduce a la expresión de la entalpía de reacción en función de la temperatura, cuya dependencia se muestra en la **Figura 2b**. Puede observarse que la entalpía de reacción no es constante en el rango de temperaturas estudiadas, dado que $\Delta {c_p}^0(T)$ no es cero (Figura insertada en la **Figura 2b**).

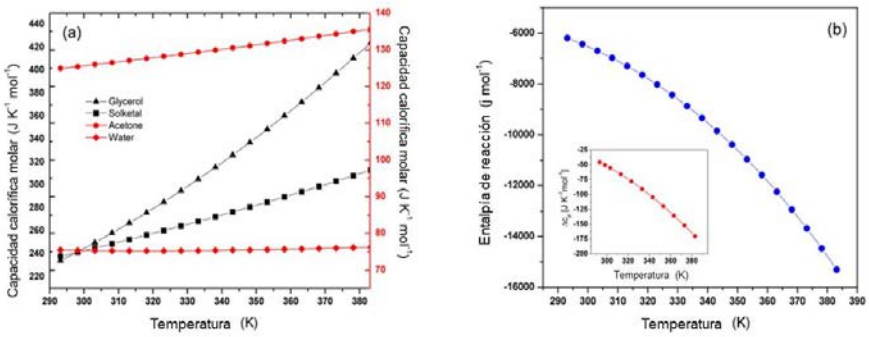

Figura 2. (a) Capacidad calorífica molar de los compuestos involucrados en la reacción. (b) Entalpía de reacción vs. temperatura. La figura interna muestra $\Delta {c_p}^0(T)$ vs T.

Finalmente, la expresión de $ln(K_a)$ en función de la temperatura es obtenida integrando la ecuación de Van't Hoff (**Ecuación 9**), y se muestra en la **Ecuación 17**.

$$ln(K_a) = 19.8873 + \frac{272.721}{T} - 4.626ln(T) + 8.695x10^{-3}T + 5.525x10^{-5}T^2 - 1.415x10^{-7}T^3 + 5.635x10^{-11}T^4 \qquad Ecuación\ 17$$

2.2.3 Determinación de la composición en el equilibrio y de la conversión de glicerol

Uno de los aspectos más importantes de la reacción de síntesis de solketal es la baja miscibilidad del glicerol y la acetona, lo que genera que la mezcla reactiva sea bifásica. Como resultado, usualmente se lleva a cabo la reacción en exceso de acetona, para minimizar los problemas de transporte [14]. Debido a esto, la resolución del sistema de ecuaciones no lineales se llevó a cabo para relaciones molares acetona/glicerol (A/G) de entre 1 y 12, variando la temperatura y la presión del sistema, de forma tal de asegurar que todos los compuestos se encuentran en fase líquida. El efecto de la presión sobre la conversión también fue estudiado, indicando que es despreciable en el rango de 1 a 10 bar, lo que concuerda con resultados obtenidos por otros autores [5].

En la **Figura 3a** se muestran los valores de conversión de glicerol en función de la temperatura y la relación molar A/G. Por ejemplo, a 293 K, y para valores de A/G de 1, 3, 6 y 12, la conversión de equilibrio obtenida fue de 48, 78, 89 y 94%, respectivamente. Además, para las mismas relaciones de A/G pero a 373K, la conversión de equilibrio fue de 31, 54, 68 y 79%, respectivamente. Puede observarse que, como es de esperarse, la conversión de equilibrio aumenta con el exceso de acetona y disminuye con el aumento de la temperatura, dado el carácter exotérmico de la reacción. En base a estos resultados, es recomendable llevar a cabo la reacción con altas relaciones A/G. No obstante, aunque la conversión de glicerol sea menor, el aumento de la temperatura favorece la cinética de la reacción y la miscibilidad de los reactivos.

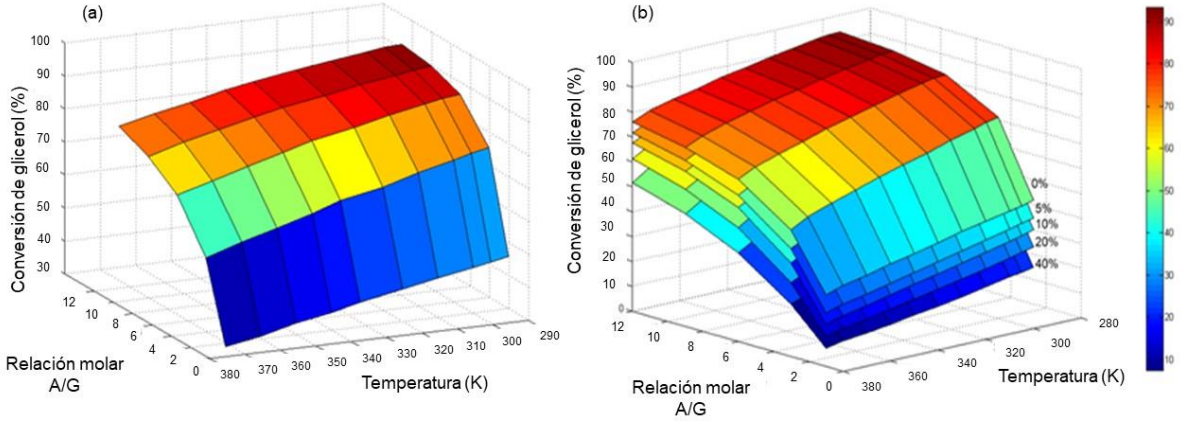

Figura 3. (a) Conversión de glicerol en el equilibrio vs. la relación molar A/G molar y la temperatura. (b) Conversión de glicerol en el equilibrio vs. relación molar A/G y temperatura para diferentes contenidos de agua. En ambos casos, P=5atm.

El efecto del contenido de agua en la mezcla de reacción sobre la conversión en el equilibrio también fue estudiado. Este parámetro es importante dada la cantidad de agua que puede presentar el glicerol crudo, que se espera que esté entre un 12 y un 40% en peso con respecto al glicerol. La **Figura 3b** muestra los valores de conversión para contenidos de agua entre el 0 y el 40% en peso, en función de la temperatura y la relación A/G. Puede observarse que cuanto mayor es el contenido de agua, menor es la conversión alcanzada, y

este efecto negativo es mayor para menores valores de A/G. Este efecto fue observado por Da Silva y col., quienes reportaron una disminución drástica del 60% de conversión de glicerol a 343K, una relación A/G igual a 2 y un contenido inicial de agua del 15% en peso [15].

Para evitar los efectos negativos de la presencia de agua en el medio de reacción, algunos autores han propuesto diferentes sistemas para llevar a cabo la reacción, como la extracción de agua durante la reacción o la síntesis de sólidos hidrofóbicos [16].

3 Conclusiones

Las propiedades termodinámicas y fisicoquímicas del solketal han sido determinadas con éxito implementando métodos de contribución de grupos. Los valores obtenidos para ΔH^S_f y ΔG^S_f fueron -642,28 y -397,11 kJ mol^{-1}, respectivamente. Estos valores no están disponibles en softwares de simulación ni en bibliografía, y son esenciales para el cálculo de las composiciones en el equilibrio. Las expresiones de $\Delta Cp(T)$, $\Delta H_R(T)$ y $K_a(T)$ fueron también obtenidas, determinando que $\Delta Cp(T)$ varía desde -45 a -170 j k^{-1} mol^{-1} en el rango de temperaturas estudiado. Estos resultados indican que, entonces, $\Delta H_R(T)$ también varía considerablemente (-6 a -16 kJ mol^{-1}).

Las composiciones en el equilibrio fueron determinadas empleando el método UNIFAC para los coeficientes de actividad de los compuestos involucrados en la reacción. Estos resultados demostraron que es posible mejorar la conversión de glicerol en el equilibrio si se aumenta la relación molar A/G, pudiendo obtener valores del 88% a 293K y A/G=6. Además, los resultados obtenidos en este trabajo permiten predecir la disminución de la conversión producto de la presencia de agua en la mezcla de reacción. Por ejemplo, a 293 K y A/G=3, la conversión de glicerol disminuye desde 77% a 49% cuando el contenido de agua aumenta de 0 a 40 en peso, mientras que para A/G=12 la conversión disminuye de 94 a84% para la misma variación del contenido de agua.

Bibliografía

[1] M. Rahaman, T. Phung, M. Hossain, E. Chowdhury, S. Tulaphol, S. Lalvani, M. O'Toole, G. Willing, J. Jasinski, M. Crocker, N. Sathitsuksanoh, Appl. Catal., A 2020, 592, 117369.
[2] X. Li, L. Zheng, Z. Hou, Fuel 2018, 233, 565-571.
[3] I. Laskar, K. Rajkumari, R. Gupta, L. Rokhum, Energy Fuels 2018, 32, 12567 12576.
[4] L. Ozorio, R. Pianzolli, M. S. Mota, C. Mota, J. Braz. Chem. Soc. 2012, 23 (5), 931-937.
[5] M. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. Ghaziaskar, M. Poirier, C. Xu, Fuel 2014, 117 Part A, 470-477.
[6] M. Moreira, R. Faria, A. Ribeiro, A. Rodrigues, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58 (38), 17746−17759.
[7] A. Cornejo, M. Campoy, I. Barrio, B. Navarrete, J. Lázaro, React. Chem. Eng. 2019, 4 (10),1803-1813.
[8] V. Růžička, E. Domalski, J. Phys. Chem. Ref. Data 1993, 22 (3), 597-618.
[9] B. Poling, J. Prausnitz, J. O'Connell, The properties of gases and liquids, 5th ed., McGraw Hill, New York 2001.
[10] E. Domalski, E. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data 1993, 22 (4), 805-1159.
[11] A. Fredenslund, R. Jones, J. Prausnitz, AIChE J. 1975, 21 (6), 1086-1099.
[12] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 16th ed., McGraw Hill, NY 2005.
[13] https://webbook.nist.gov/
[14] M. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, Renewable Sustainable Energy Rev. 2016, 56, 1022-1031.
[15] L. Li, T. Korányi, B. Sels, P. Pescarmona, Green Chem. 2012, 14 (6), 1611-1619.
[16] C. X. A. da Silva, C. J. A. Mota, Biomass and Bioenergy 2011 35, 3547-3551.